

PENGARUH KOMPOSISI LARUTAN CETAK *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) DAN NON PELARUT H_2O/C_2H_5OH TERHADAP KINERJA MEMBRAN *Polyvinylidene fluoride* DALAM PEMISAHAN PEWARNA INDIGO

INFLUENCE OF SOLUTION COMPOSITION *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) AND NON SOLVENT H_2O/C_2H_5OH TO *Polyvinylidene fluoride* MEMBRANE PERFORMANCE IN THE SEPARATION OF INDIGO DYE

Hermasari Restuti* dan Nita Kusumawati

*Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural sciences
State University of Surabaya*

Jl. Ketintang Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

*Corresponden Author : *email : sari_herma@yahoo.com*

Abstrak. Telah dilakukan penelitian tentang pembuatan membran sintetik PVDF (*Polyvinylidene fluoride*) dan NMP (*N-Methyl pyrrolidone*) serta pemanfaatannya pada pemisahan limbah pewarna indigo. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh komposisi larutan cetak PVDF dan non pelarut NMP terhadap kekuatan mekanik, fluks, dan rejeksi. Membran pada penelitian ini dipreparasi menggunakan metode inversi fasa dan teknik perendaman pengendapan. Kekuatan mekanik membran diuji menggunakan autograf. Fluks dan rejeksi membran, diuji menggunakan "dead-end". Hasil penelitian didapatkan bahwa semakin besar kadar PVDF di dalam larutan cetak dan semakin besar komposisi C_2H_5OH dalam non pelarut maka semakin besar pula kekuatan mekanik dari membran dan semakin besar rejeksi yang dihasilkan. Semakin besar kadar PVDF di dalam larutan cetak dan semakin besar komposisi C_2H_5OH dalam non pelarut maka nilai fluks yang dihasilkan semakin kecil. Melalui nilai fluks dan rejeksi didapatkan membran terbaik yang akan dianalisis morfologi permukaannya dan penampang melintang menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM). Didapatkan membran terbaik pada komposisi larutan cetak 15,5/84/0,5 dan non pelarut 50% H_2O : 50% C_2H_5OH dengan nilai fluks 2123,82 L/m² dan nilai rejeksi sebesar 89,75%.

Kata Kunci: membran, PVDF, NMP, pengolahan limbah.

Abstract. Has been done research about making synthethic membrane polyvinylidene fluoride (PVDF) and N-Methyl pyrrolidone and the utilisation in the separation of waste indigo dye. The purpose of this research is to know the influence of the composition of PVDF casting solution and NMP to the characteristics of the membrane, the mechanical, fluxes, and rejection. Membrane on this research prepared using phase inversion methode and immercion precipitation technique. The mechanical strength of membrane tested using autograph. Flux and rejection tested using "dead-end". The research found that bigger PVDF composition in casting solution and bigger composition of C_2H_5OH in non solvent make value of mechanical strength and rejection bigger. Bigger PVDF composition in casting solution and bigger composition of C_2H_5OH in non solvent make value of fluxes smaller. Through the value of flux and rejection obtained the best membrane to be analyzed of surface morphology and cross-section surface using Scanning Electron Microscopy (SEM). Obtained the best membrane in composition 15,5/84/0,5 of casting solution and 50% H_2O : 50% C_2H_5OH of non solvent with flux value 2123,82 L/m² and rejection value 89,75%.

Keywords: membrane, PVDF, NMP, waste treatment.

PENDAHULUAN

Tekstil merupakan salah satu kebutuhan primer manusia dan memegang peranan penting dalam kehidupan masyarakat. Industri Tekstil dan Produk Tekstil (TPT) merupakan salah satu industri andalan Indonesia yang terus memberi kontribusi terhadap devisa negara. Di sisi lain, industri tekstil merupakan salah satu industri penyumbang terbesar limbah cair. Besarnya limbah yang dihasilkan dari proses produksi merupakan akibat dari penggunaan air dalam jumlah besar di setiap tahapan proses produksi tekstil. Salah satu kandungan yang berbahaya di dalam limbah cair tekstil adalah zat warna. Zat warna yang sering digunakan dalam industri tekstil

antara lain Methanil yellow pemberi warna kuning pada pakaian, indigo pemberi warna biru pada jeans dan batik, Rhodamin-B pemberi warna merah pada batik maupun pakaian. Zat pewarna yang banyak digunakan oleh industri-industri jeans salah satunya adalah indigo. Indigo merupakan senyawa organik dengan rumus kimia $C_6H_{10}N_2O_2$ dan memiliki warna biru yang khas.

Mengingat bahaya yang dapat ditimbulkan oleh indigo terhadap kesehatan manusia, maka pengolahan limbah pewarna jenis ini merupakan hal yang tidak dapat ditunda lagi [1]. Terdapat sejumlah teknik/metode yang dapat digunakan untuk *treatment* limbah cair tekstil dan produk tekstil [2], termasuk di dalamnya adalah sejumlah proses yang telah diuji untuk penghilangan warna pada

limbah batik, diantaranya adalah : (a) penyerapan oleh karbon aktif [3] atau biosorben [4], (b) oksidasi dan fotooksidasi [5], (c) koagulasi-flokulasi [6]. Namun, ketiga metode tersebut di atas masih memiliki kelemahan.

Hal inilah yang kemudian melatarbelakangi para peneliti untuk mengembangkan teknologi baru dalam *treatment* limbah cair, khususnya industri tekstil. Teknologi membran mempunyai beberapa keunggulan yaitu proses pemisahan dapat berlangsung pada suhu kamar, sifatnya bervariasi (dapat diatur sesuai kebutuhan), dan sebagian besar membran yang diproduksi dapat digunakan kembali [7].

Polyvinylidene fluoride (PVDF) merupakan material yang cukup penting dalam pembuatan membran ultrafiltrasi (UF) karena ketahanan kimia yang dimilikinya. PVDF bersifat resistan pada hampir semua asam organik dan anorganik serta dapat digunakan pada rentang pH yang luas [8]. Pada penelitian ini, preparasi membran PVDF akan dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa dengan proses perendaman-pengendapan menggunakan koagulan air dan metanol. Proses perendaman-pengendapan sendiri merupakan suatu proses dimana larutan polimer dicetak pada lapisan pendukung yang sesuai, kemudian direndam dalam bejana koagulasi yang berisi larutan non solven. Pergantian solven dari larutan polimer dengan non solven dari bejana koagulasi akan menghasilkan pemisahan fasa [9].

Membran PVDF yang terbentuk, selanjutnya akan diuji kinerjanya dalam pemisahan pewarna indigo. Hasil penelitian akan diperoleh melalui analisa menggunakan beberapa instrumen, seperti *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk melihat morfologi permukaan dan penampang melintang dari membran, autograf untuk mengukur kekuatan mekanik membran, dan reaktor membran “*dead-end*” untuk mengukur permeabilitas membran [10].

METODE PENELITIAN

Alat

Beberapa alat yang digunakan antara lain: *beaker glass*, tabung reaksi, labu takar, gelas ukur, corong gelas, spatula dan cawan arloji. Pemindahan larutan dilakukan dengan pipet tetes dan pipet volume. Selain itu, alat-alat yang juga digunakan adalah *stirrer*, neraca analitik, kompresor sebagai sumber tekanan, dan cetakan membran menggunakan cawan petri. Instrumen yang digunakan untuk analisis pada penelitian ini, meliputi *Scanning Electron Microscope* (SEM), *autograph*, reaktor membran “*dead-end*” dan spektrofotometri UV-Vis.

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah PVDF MW-534000 diperoleh dari *Sigma Aldrich Inc* Singapore dan zat pewarna indigo. Bahan analisis dan pembantu yang digunakan dalam penelitian ini adalah: NMP, etanol (C₂H₅OH), NH₄Cl, aquades.

PROSEDUR PENELITIAN

Pembuatan membran

Membran PVDF dipreparasi dengan cara sebagai berikut. PVDF dilarutkan dalam *N-Methylpyrrolidinone* (NMP) kemudian ditambahkan NH₄Cl dengan perbandingan (14:84:2; 14,5:84:1,5; 15:84:1; 15,5:84,5; 16:84:0) b/b. Larutan polimer tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga homogen dan dihasilkan larutan cetak. Larutan cetak selanjutnya dicetak dengan menggunakan cawan petri pada temperatur 40 °C dan kemudian direndam dalam bak koagulasi yang berisi campuran aquades dan etanol dengan perbandingan 100/0; 50/50; dan 0/100 % (v/v) agar terlepas dari cetakan. Membran PVDF yang terbentuk dicuci dengan air mengalir untuk menghilangkan kelebihan pelarut. Setelah pencucian, membran dikeringkan.

Aplikasi membran pada alat *dead-end* dan penentuan nilai fluks pemisahan

Membran yang akan diuji dipotong berbentuk lingkaran dengan diameter ± 6 cm. Membran diletakkan di bagian bawah alat penguji yang sebelumnya telah dilapisi dengan kertas saring. Selanjutnya dilakukan pengaplikasian aquades pada membran selama ± 30 menit, agar pori-pori membran dapat bekerja lebih efektif. Lima puluh mililiter larutan *feed* indigo dimasukkan ke dalam alat, ditutup rapat dan kemudian kedalamnya dialirkan tekanan 1 kg/cm². Volume permeat yang dihasilkan dicatat. Selanjutnya dapat dihitung nilai fuksnya sesuai persamaan berikut.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

Dimana:

J = nilai fluks (Lm⁻²jam⁻¹)

t = waktu (jam)

V = volume permeat (L)

A = luas permukaan membran (m²)

Aplikasi membran pada alat *dead-end* dan penentuan nilai rejeksi pemisahan

Untuk mengetahui konsentrasi indigo setelah dilewatkan membran, dilakukan pengukuran nilai absorbansi dengan instrumen spektrofotometer UV-Visible. Nilai absorbansi yang diperoleh dimasukkan ke dalam persamaan regresi dari kurva kalibrasi, untuk selanjutnya dapat dihitung koefisien rejeksinya sesuai persamaan berikut:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana:

R = koefisien rejeksi

C_p = konsentrasi zat terlarut dalam permeat

C_f = konsentrasi zat terlarut dalam umpan

Aplikasi membran pada alat *autograph* dan penentuan nilai *modulus young*

Untuk mengetahui nilai *modulus young* membran dipotong berbentuk persegi panjang dengan ukuran 5x2 cm kemudian dijepitkan ke *autograph* dan dicatat nilai yang muncul pada alat. Nilai yang didapat dimasukkan pada persamaan berikut:

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3)$$

Dimana:

Y = Modulus Young

σ = tegangan

ϵ = regangan

Teknik analisis data

Dari data yang fluks dan rejeksi yang diperoleh, akan dilakukan analisis data dengan menggunakan teknik ANOVA dua arah untuk mengetahui seberapa jauh pengaruh komposisi larutan cetak, larutan non solven terhadap morfologi, kekuatan mekanik, dan kinerja membran dalam pemisahan pewarna Indigo.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi kekuatan mekanik membran

Berdasarkan data pada tabel di atas dapat diketahui bahwa semakin banyak komposisi PVDF yang ada dalam *casting solution*, semakin tinggi pula kekuatan mekanik membran PVDF, yang terukur dari nilai *modulus young* yang diperoleh. Semakin tinggi komposisi PVDF dalam larutan cetak, semakin banyak partikel polimer PVDF yang terdistribusi secara lebih teratur dalam larutan cetak dan mempersempit ruang yang terbentuk di antara ikatan polimer PVDF. Hal ini ditunjukkan dengan nilai

kekuatan mekanik paling besar sebesar 2.408,17 pada komposisi 16/84/0 dengan non pelarut 100% C_2H_5OH .

Tabel 1. Hasil Mekanik Membran

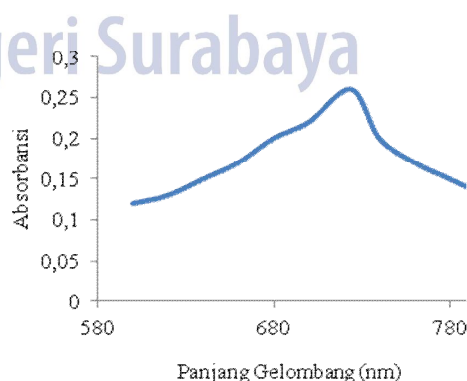
Komposisi (b/b)	Non Pelarut (v/v)	Σ (N/m ²)
14/84/2	100% H ₂ O	2125,69
14,5/84/1,5		2137,14
15/84/1		2154,28
15,5/84/0,5		2169,84
16/84		2180,04
14/84/2	50% H ₂ O: 50% C ₂ H ₅ OH	2198,84
14,5/84/1,5		2205,36
15/84/1		2238,02
15,5/84/0,5		2257,23
16/84/0		2283,27
14/84/2	100% C ₂ H ₅ OH	2304,13
14,5/84/1,5		2318,46
15/84/1		2352,74
15,5/84/0,5		2392,16
16/84/0		2408,17

Selektivitas membran

Rejeksi membran merupakan parameter yang digunakan untuk menentukan daya membran dalam menahan suatu spesi dan melewatkan spesi yang lainnya. Rejeksi membran PVDF ditunjukkan pada tabel 2. Nilai rejeksi membran terbesar terdapat pada komposisi 16/84/0 pada non pelarut C_2H_5OH , semakin banyak komposisi PVDF dalam larutan akan semakin meningkatkan jumlah partikel PVDF dan menyebabkan susunan partikel PVDF menjadi rapat sehingga nilai rejeksi membran semakin besar.

Penentuan panjang gelombang maksimum indigo

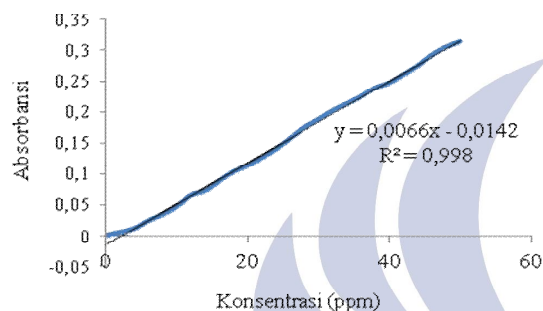
Penentuan panjang gelombang maksimum ini sangat diperlukan untuk mengetahui daerah panjang gelombang dimana pewarna Indigo mampu menyerap radiasi elektromagnetik spesifik secara optimum. Hasil panjang gelombang maksimum ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Kurva panjang gelombang indigo

Kurva kalibrasi

Dari pengukuran absorbansi pada rentang konsentrasi (0-50) ppm, didapatkan persamaan regresi : $y = 0,0066x - 0,0142$ dengan nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,998. Nilai R yang mendekati 1 mempunyai arti bahwa persamaan regresi tersebut dihasilkan dari titik-titik yang hampir membentuk garis linier dengan tingkat akurasi 99,8%. Dengan tingkat akurasi tersebut, maka persamaan regresi tersebut dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi pewarna Indigo setelah dilewatkan membran melalui nilai absorbansinya.



Gambar 2. Kurva kalibrasi indigo

Berikut tabel data nilai rejeksi membran PVDF dengan berbagai komposisi.

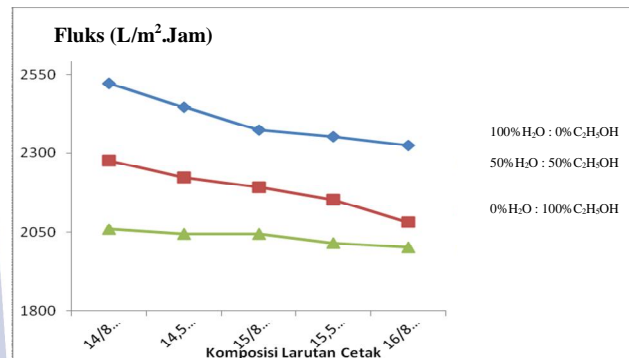
Tabel 2. Nilai rejeksi membran

Komposisi (b/b)	Non Pelarut	Σ (%)
14/84/2	100% H ₂ O	85,51
14,5/84/1,5		86,12
15/84/1		86,72
15,5/84/0,5		87,03
16/84/0		87,97
14/84/2	50% H ₂ O/ 50% C ₂ H ₅ OH	88,24
14,5/84/1,5		88,84
15/84/1		89,15
15,5/84/0,5		89,75
16/84/0		90,66
14/84/2	100% C ₂ H ₅ OH	90,96
14,5/84/1,5		91,57
15/84/1		92,48
15,5/84/0,5		92,78
16/84/0		93,33

Permeabilitas membran

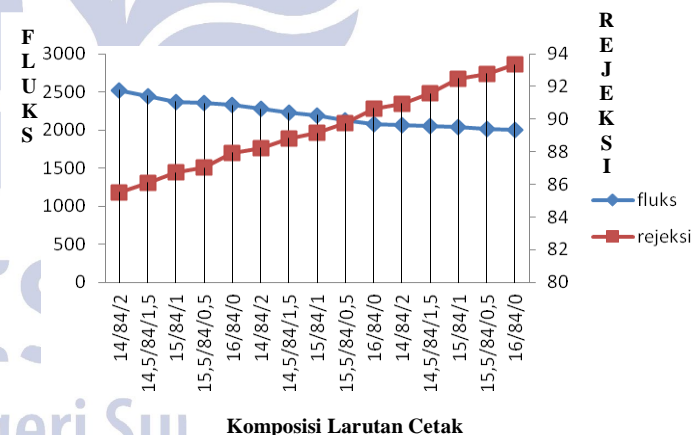
Peningkatan komposisi PVDF dalam larutan cetak akan mengakibatkan penurunan nilai fluks. Bisa dilihat dari nilai fluks yang didapat dari komposisi 14/84/2 sebesar 2523,97 L/m².jam, 14,5/84/1,5 2448,97 L/m².jam, 15/84/1 sebesar 2374,62 L/m².jam, 15,5/84/0,5 sebesar 2352,52 L/m².jam, dan 16/84/0 sebesar 2325,58 L/m².jam. Hal ini

disebabkan karena peningkatan kadar PVDF dalam larutan cetak akan mengakibatkan terbentuknya konfigurasi polimer yang terdistribusi secara lebih rapat, dengan tingkat porositas yang lebih rendah. Tingkat kerapatan partikel polimer yang tinggi tersebut, telah menyebabkan gaya dorong yang diperlukan untuk mampu melewati partikel tertentu menembus membran menjadi lebih besar dan kecepatan larutan umpan melewati membran semakin rendah.



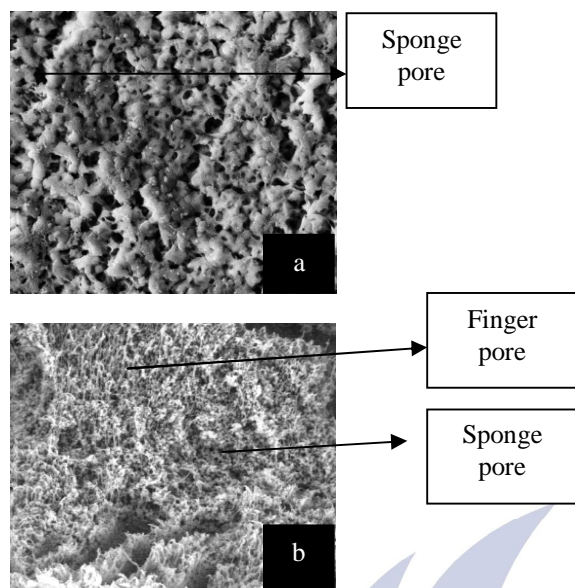
Gambar 3. Grafik Fluks Membran

Analisa morfologi membran terbaik menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM)



Gambar 4. Kurva Fluks dan Rejeksi

Gambar 4 menunjukkan titik perpotongan antara nilai rejeksi dan fluks yang menunjukkan komposisi membran terbaik yang berada pada komposisi 15,5/84/0,5 dengan non pelarut 50% H₂O: 50% CH₃OH. Setelah menentukan membran PVDF terbaik di analisa morfologinya dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM). Hasil SEM bisa dilihat pada gambar 5. Dari gambar 5 diketahui bahwa membran PVDF merupakan membran ultrafiltrasi yang mempunyai struktur asimetri dengan tipe kombinasi *sponge* dan *finger pore*.



Gambar 5. morfologi permukaan (a) dan penampang melintang (b) membran PVDF dengan perbesaran 2000x pada komposisi 15,5/84/0,5 dengan non pelarut 50% H₂O : 50% C₂H₅OH

PENUTUP

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil suatu kesimpulan, pada uji mekanik dapat disimpulkan bahwa nilai modulus young tertinggi ada pada komposisi 16/84/0 (v/v) dengan non pelarut 100% C₂H₅OH yaitu sebesar 2.408,17. Pada pengukuran fluks, nilai fluks tertinggi dihasilkan oleh membran dengan komposisi 14/84/2 (v/v) dengan non pelarut 100% H₂O yaitu sebesar 2523,97 (L/m².jam). Pada pengukuran rejeksi, nilai rejeksi terbesar dihasilkan oleh membran dengan komposisi 16/84/0 (v/v) dengan non pelarut 100% C₂H₅OH pada yaitu sebesar 93,33%. Membran terbaik didapatkan pada komposisi 15,5/84/0,5 (v/v) pada non pelarut 50% H₂O: 50% C₂H₅OH yang mempunyai nilai fluks sebesar 2123,82 L/m².jam dan rejeksi sebesar 89,75%. Pada pembuatan membran PVDF telah dihasilkan membran yang memiliki ukuran pori ultrafiltrasi, dan struktur membran asimetris dengan tipe kombinasi *sponge* dan *finger pore*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Chatterjee Debabrata, Vidya Rupini Patnam dan Anindita Sikdar. 2008. Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light-irradiated TiO₂ semiconductor photocatalys. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 156, hal. 435-441.
2. N.A. Hashim., F. Liu., K. Li. 2009. A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF

membranes from an amphiphilic graft copolymer. *Journal of Membrane Science*. Vol. 345, hal.134–141.

3. Fu. Liu., N.A. Hashim., Liu. Yutie., K.Li. 2011. Progress in the Poduction and Modification of PVDF Membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 375, hal. 1-27.
4. Noble, Richard D. and Stern, S. Alexander. 2003. *Membrane Separations Technology : Principles and Applications*. Netherlands: Elsevier Science B.V, hal 138.
5. Kim. J.H., Lee. K. W. 1998. Effect of PEG Additive On Membrane Formation By Phase Inversion. *Journal of Membrane Science*. Vol. 138, hal. 153-163.
6. Zeng Y, Yang C, *et al.* 2007. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *J. Hazard. Mater.* 147 (3): 991-6.
7. Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A. 2001. Novel porous poly(vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation. *Desalination*. Vol. 183, No.2, hal. 375–382.
8. O'Mahony T, Guibal E, Tobin JM. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb Technol* 2002;31:456–63.
9. Muruganandham, M., Swaminathan, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study. *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 297-303.
10. Scott, Keith., Hughes. R. 1996. *Industrial Membrane Separation Technology*. Great Britain: Hartnoll's Ltd. Bodmin.